

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09111050 A**(43) Date of publication of application: **28 . 04 . 97**

(51) Int. Cl.

**C08L 9/10**  
**C08J 5/06**  
**// C08G 18/80**  
**C08G 59/40**  
**C08L 63/00**

(21) Application number: **07271153**(22) Date of filing: **19 . 10 . 95**

(71) Applicant: **YOKOHAMA RUBBER CO**  
**LTD:THE DAI ICHI KOGYO**  
**SEIYAKU CO LTD**

(72) Inventor: **KANEHIRA NAOKI**  
**TAKAHASHI SHUJI**  
**IMAMIYA OSAMU**  
**NAKAKITA KAZUMASA**  
**FUKUTOMI TAKAYUKI**  
**SATO KAZUO**  
**YOSHITOME RYUICHI**  
**FUJIWARA TSUYOSHI**

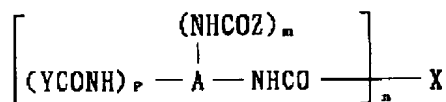
(54) **RUBBER/CODE COMPOSITE MATERIAL**

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a rubber-code composite material capable of improving adhesion of an organic fiber to rubber in addition to retention of the characteristics of the organic fiber by treating the organic fiber with 2 kinds of treating liquid then vulcanizing the organic fiber integrally with green rubber.

**SOLUTION:** At first, organic fiber is treated with a first treating liquid formulated with (A) an epoxy resin, (B) a styrene-butadiene copolymer rubber latex at weight ratio of styrene/butadiene of 5/95-45/55, and (C) a thermally reactive water-soluble polyurethane resin of the formula (A is an organic polyisocyanate residual group bearing 3-5 functional groups; Y is an active hydrogen of an isocyanate-blocking compound; Z is an active hydrogen of a compound bearing both an active hydrogen and an anion-forming group; X is an active hydrogen of a polyol with an average molecular weight of  $\leq 5,000$  having 2-4 OH groups; (n), (p + m) are each 2-4,  $m \leq 0.25$ ). Then, the treated fiber is treated with a second treating liquid comprising a resorcinol-formaldehyde condensed product and a rubber latex, and is integrally vulcanized with green rubber.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-111050

(43) 公開日 平成9年(1997)4月28日

| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号 | F I           | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|---------------|--------|
| C 0 8 L 9/10              | L B X |        | C 0 8 L 9/10  | L B X  |
| C 0 8 J 5/06              | C E Q |        | C 0 8 J 5/06  | C E Q  |
| // C 0 8 G 18/80          | N F M |        | C 0 8 G 18/80 | N F M  |
| 59/40                     | N H X |        | 59/40         | N H X  |
| C 0 8 L 63/00             | N J Q |        | C 0 8 L 63/00 | N J Q  |

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平7-271153

(22) 出願日 平成7年(1995)10月19日

(71) 出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(71) 出願人 000003506

第一工業製薬株式会社

京都府京都市下京区西七条東久保町55番地

(72) 発明者 兼平 尚樹

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(72) 発明者 ▲高▼橋 修二

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外2名)

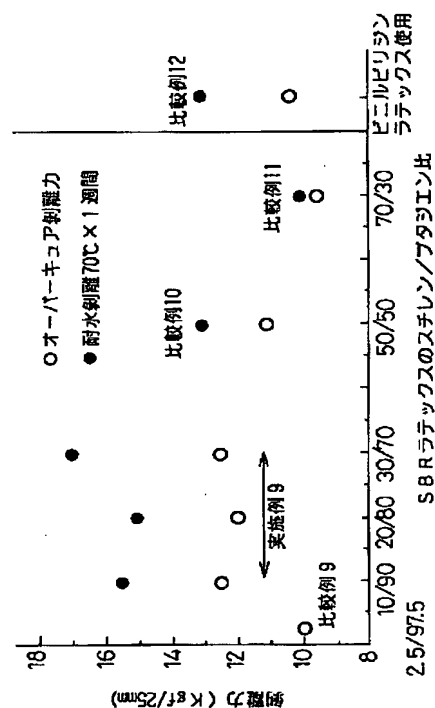
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム／コード複合体

(57) 【要約】

【目的】 ポリエステル繊維などの有機繊維の特性を保持した上で、ゴムとポリエステル繊維などの接着性を改良したゴム／コード複合体を提供する。

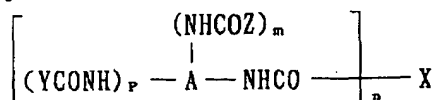
【構成】 ポリエステル繊維などの有機繊維を特定のエポキシ化合物、特定のスチレン／ブタジエンのモノマー比からなるSBRラテックスおよび特定の熱反応型水溶性ポリウレタン樹脂からなる第1処理液で処理し、次にレゾルシン・ホルマリン縮合物およびゴムラテックスからなる第2処理液で処理した後、未加硫ゴムと一体化加硫するゴム／コード複合体の製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機繊維を、(a) エポキシ化合物、  
(b) スチレン／ブタジエン比が 5／95～45／55  
(重量比) のスチレン－ブタジエン共重合体ゴムラテックスおよび (c) 式 (1) :

## 【化 1】



〔式中、A は官能基数 3～5 の有機ポリイソシアネート化合物のイソシアネート残基を示し、Y は熱処理によりイソシアネート基を遊離するブロック剤化合物の活性水素残基を示し、Z は分子中、少なくとも 1 個の活性水素原子および少なくとも 1 個のアニオン形成性基を有する化合物の活性水素残基を示し、X は 2～4 個の水酸基を有し平均分子量が 5000 以下のポリオール化合物の活性水素残基であり、n は 2～4 の整数であり、p+m は 2～4 の整数 (m ≥ 0.25) である〕で示される熱反応型水溶性ポリウレタン樹脂を、成分 (a)、(b) および (c) を固形分重量比で、

(1) 0.1 ≤ (a) / [(b) + (c)] ≤ 2 および

(2) (c) / (b) ≤ 2 の割合で配合してなる第 1 処理液で処理し、次にレゾルシン・ホルマリン縮合物およびゴムラテックスからなる第 2 処理液で処理した後、未加硫ゴムと一体化加硫してなるゴム／コード複合体。

【請求項 2】 式 (1) の X が 2～4 個の水酸基を有するポリエーテルポリオール化合物の活性水素残基である請求項 1 に記載のゴム／コード複合体。

【請求項 3】 ポリエーテルポリオール化合物がビスフェノール A のエチレンオキサイド付加物である請求項 2 に記載のゴム／コード複合体。

【請求項 4】 式 (1) の X が 2～4 個の水酸基を有するポリエステルポリオール化合物の活性水素残基である請求項 1 に記載のゴム／コード複合体。

【請求項 5】 ポリエステルポリオール化合物がカプロラク톤の開環重合で得られるポリエステルポリオール化合物である請求項 4 に記載のゴム／コード複合体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はポリエステル繊維などの有機繊維をコードとした、接着性に優れ自動車用タイヤやコンベアベルト、ホースなどの工業用ゴム製品に使用するのに適したゴム／コード複合体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリエステル繊維などの有機繊維は抗張力および弾性率が高く、寸法安定性、耐熱性に優れる上、スチールより軽量なため、例えばタイヤコードのようなゴム補強材として注目を浴びている。しかしながら、ポリエステル繊維などの有機繊維はゴムとの接着性

に劣るという問題があった。このため例えばポリエステル繊維 (例えばポリエチレンテレフタレート) とゴムとの接着方法としてポリエステル繊維をエポキシ化合物で処理した後、従来からゴムとの接着剤として汎用されているレゾルシン・ホルマリン・ゴムラテックス (RFL) で処理する方法や特開昭 54-82492 号公報に提案されているように、ポリエポキシド化合物、ビニルピリジンラテックス、ブロックドイソシアネート化合物の混合液で処理した後 RFL で処理する方法などが提案されているが、その接着力は未だ十分とはいえなかった。特に今後、米国の燃費規制 CAFE に対応する軽量化タイヤなどの開発でポリエステル繊維などの有機繊維をタイヤコードとして用いる場合には、接着性が益々重要となることが予想され、ポリエステル繊維などの有機繊維とゴムとの接着の改善が一層必要である。

## 【0003】

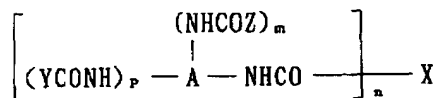
【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明は、前述の従来技術におけるゴムとポリエステル繊維などの有機繊維との接着性の問題を解決して、該有機繊維と未加硫ゴムとを一体化加硫して該有機繊維の多くの特長を保持した上で、ゴムとポリエステル繊維などの有機繊維との接着性を改良したゴム／コード複合体を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明に従えば、有機繊維を (a) エポキシ化合物、(b) スチレン／ブタジエン比が 5／95～45／55 (重量比) のスチレン－ブタジエン共重合体ゴムラテックスおよび (c) 式

## (1) :

## 【化 2】



〔式中、A は官能基数 3～5 の有機ポリイソシアネート化合物のイソシアネート残基を示し、Y は熱処理によりイソシアネート基を遊離するブロック剤化合物の活性水素残基を示し、Z は分子中、少なくとも 1 個の活性水素原子および少なくとも 1 個のアニオン形成性基を有する化合物の活性水素残基を示し、X は 2～4 個の水酸基を有し平均分子量が 5000 以下のポリオール化合物の活性水素残基であり、n は 2～4 の整数であり、p+m は 2～4 の整数 (m ≥ 0.25) である〕で示される熱反応型水溶性ポリウレタン樹脂を、成分 (a)、(b) および (c) を固形分重量比で、(1) 0.1 ≤ (a) / [(b) + (c)] ≤ 2 および (2) (c) / (b) ≤ 2 の割合で配合してなる第 1 処理液で処理し、次にレゾルシン・ホルマリンおよびゴムラテックスからなる第 2 処理液で処理した後、未加硫ゴムと一体化加硫してなる

ゴム／コード複合体が提供される。

#### 【0005】

【発明の実施の形態】本発明に従えば、ポリエステル繊維などの有機繊維は先ずエポキシ化合物、特定のスチレン・ブタジエンゴム（SBR）ラテックスおよび式

(1)の熱反応型水溶性ポリウレタン樹脂からなる第1処理液で処理され、次にレゾルシン・ホルマリン縮合物およびゴムラテックスからなる第2処理液（RFL処理液）で処理される。

【0006】本発明において使用される有機繊維の代表例はポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル繊維であり、従来からゴム補強用として使用されているまたはその使用が検討されている任意のポリエステル繊維とすることができ、市販品として、東レ（株）製テトロンなどが知られている。ポリエステル繊維以外の有機繊維としては例えば、ポリエチレンナフタレート、アラミド繊維などがあげられる。

【0007】本発明において用いられる第1処理液は、

(a) エポキシ化合物、(b) SBRラテックスおよび

(c) 熱反応型水溶性ポリウレタン樹脂から成り、これらは以下の組成（固形分重量比）を満足するものでなければならない。

(1)  $0.1 \leq (a) / [(b) + (c)] \leq 2$  および

(2)  $(c) / (b) \leq 2$

特に好ましい配合は、各固形分がSBRラテックス100重量部に対し、エポキシ化合物20～70重量部および熱反応型水溶性ポリウレタン樹脂10～100重量部である。

【0008】本発明において用いられるエポキシ化合物は、グリシジル基を分子中に1個またはそれ以上有する公知のエポキシ化合物、好ましくはグリセロールポリグリシジエーテル、ジグリセロールポリグリシジエーテル、ソルビトールポリグリシジエーテルなどのポリオール系エポキシ化合物である。第1処理液中のエポキシ化合物の配合量が少な過ぎると十分な接着性が得られないおそれがあり、逆に多過ぎると処理液の安定性を低下させるおそれがあるので好ましくない。

【0009】本発明の第1処理液に用いられるSBRラテックスは、スチレン／ブタジエンのモノマー比（重量比）が5／95～45／55、好ましくは10／90～30／70の範囲の共重合体ゴムラテックスである。スチレン／ブタジエン重量比においてスチレン含量が少な過ぎるとディップ処理時のロールへのガムアップなどの加工性低下のおそれがあり、逆に多過ぎると接着力が低下するおそれがある。SBRラテックスは従来公知の任意の乳化重合法で製造することができ、好ましい固形分含量は30～60重量％である。なお、第1処理液中に配合されるSBRラテックスの量が少な過ぎると十分な接着が得られないおそれがあり、逆に多過ぎるとディップ処理時の加工性が低下するおそれがあるので好ましく

ない。

【0010】本発明の第1処理液に第三の成分として配合される熱反応型水溶性ポリウレタン樹脂の例としては、例えば式(1)のXが2～4個の水酸基を有するポリエーテルポリオール化合物（例えばビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物）の活性水素残基、または式(1)のXが2～4個の水酸基を有するポリエステルポリオール化合物（例えばカプロラク톤の開環重合で得られるポリエステルポリオール化合物）の活性水素残基であるポリウレタン樹脂などを挙げることができる。

【0011】本発明の第1処理液中に配合される熱反応型水溶性ポリウレタン樹脂の配合量が少な過ぎると接着力が低下するおそれがあり、逆に多過ぎるとコードが硬くなり、耐疲労性低下のおそれがあるので好ましくない。

【0012】本発明に係る第1処理液は前記各成分を一般的な方法で混合して調製することができ、必要に応じコードへの浸透性を良くするために界面活性剤（例えばスルホコハク酸ナトリウム）などを配合することができる。第1処理液によるポリエステル繊維などの処理方法は一般的な繊維の処理方法と同じく、液中への浸漬ロール塗布、スプレー噴霧などによることができる。ポリエステル繊維などへの第1処理液の付着量は好ましくは3～8重量％である。処理されたポリエステル繊維などは例えば80～150℃の温度で乾燥された後、更に例えば200～250℃の温度で熱処理される。

【0013】本発明に従って第1処理液で処理されたポリエステル繊維などは、次に従来から繊維とゴムとの接着剤として汎用されている第2処理液（RFL処理液）で処理される。この第2処理液は従来から汎用されているものとしてことができ、典型的にはレゾルシン・ホルマリン／ゴムラテックス（例えばスチレン・ブタジエンラテックス／ビニルピリジン・スチレン・ブタジエンターポリマーラテックスなどの30～60％エマルジョン）＝1／2～1／10（重量比）であり、これらの成分に加えて、必要に応じブロックドイソシアネート水分散体などを配合することができる。

【0014】本発明に従った第2処理液の処理方法は従来の方法と同じとすることができる。ポリエステル繊維などへの付着量は好ましくは2～6重量％である。処理されたポリエステル繊維などは例えば温度80～150℃で乾燥され、更に例えば温度200～250℃で熱処理される。

【0015】本発明に従って第1処理液および第2処理液で処理されたポリエステル繊維などは、汎用の未加硫ゴム（例えば天然ゴム、SBRゴム、ポリイソブレンゴム、ポリブタジエンゴム）に汎用の加硫配合剤（例えば加硫剤、加硫促進剤、カーボンブラック、老化防止剤、充填剤など）が配合されたゴム配合物と常法に従って一体化加硫され、ゴム／コード複合体とされることができ

る。

【0016】本発明に従えば、ポリエステル繊維などは、特定のエポキシ化合物、特定のスチレン・ブタジエンゴムおよび特定の熱反応型水溶性ポリウレタン樹脂からなる第1処理液で先ず処理され、次いでRFL処理液で処理されることでゴムとの接着性に優れたものとなり、ポリエステル繊維などが複合されたゴム製品の耐久性が著しく高められる。

| 成 分      | 重 量 部 |
|----------|-------|
| 天然ゴム     | 100   |
| 亜鉛華      | 5     |
| ステアリン酸   | 2     |
| カーボンブラック | 50    |
| 老化防止剤    | 1     |
| アロマチック油  | 7     |
| 硫黄       | 2.25  |
| 加硫促進剤    | 1     |

【0019】〔準備2〕 熱反応型水溶性ポリウレタン樹脂Aの製造

ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート（NCO含有量31.5%）100部とビスフェノールAのエチレンオキサイド4モル付加物31.2部を85℃で30分間反応させ、遊離イソシアネート18.7%のウレタンプレポリマーを得た。次にジオキサン65部、ε-カプロラクタム50部、トリエチルアミン0.2部を添加した後、系内温度75℃で120分間反応させ、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートとビスフェノールAのエチレンオキサイド4モル付加物の合計に対して

熱反応型水溶性ポリウレタン樹脂No.

20

【0017】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0018】〔準備1〕未加硫ゴム配合物として以下の配合内容（重量部）のものを通常の配合技術を用いて配合して未加硫ゴムを得た。

遊離イソシアネート5.5%の部分ブロックドブレポリマーを得た。次に、濃度30%のタウリンソーダ水溶液84部を系内温度40℃で加え、40～45℃で30分間反応させた。その後固形分30%になるように水希釈とジオキサンの除去を行い、熱反応型水溶性ポリウレタン樹脂Aを得た。

【0020】〔準備3～5〕 熱反応型水溶性ポリウレタン樹脂B～Dの製造

前記熱反応型水溶性ポリウレタン樹脂Aと同様な操作により、熱反応型水溶性ポリウレタン樹脂B～Dを得た。使用原料および製造結果を以下に示す。

|                             |     | B    | C    | D    |
|-----------------------------|-----|------|------|------|
| 有機ポリイソシアネート化合物（注1）          | （部） | 100  | 100  | 100  |
| 活性水素含有化合物（注2）               | （部） | 46   | 69   | 53   |
| ウレタンプレポリマーの遊離イソシアネート        | （%） | 15.9 | 13.7 | 14.5 |
| ジオキサン                       | （部） | 70   | 80   | 75   |
| ε-カプロラクタム                   | （部） | 43   | 45   | 41   |
| トリエチルアミン                    | （部） | 0.2  | 0.2  | 0.2  |
| 部分ブロックドブレポリマーの遊離イソシアネート（注3） | （%） | 4.7  | 3.5  | 4.2  |
| 30%タウリンソーダ水溶液               | （部） | 80.1 | 69   | 75   |
| 水希釈後の熱反応型水溶性ポリウレタン樹脂の固形分    | （%） | 30   | 30   | 30   |

（注1）ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート NCO含有量31.5%

（注2）No. B：ポリプロピレングリコール 分子量500

No. C：ポリプロピレングリコール 分子量750

No. D：ポリカプロラクトンポリオール 分子量500

（注3）ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートと活性水素含有化合物の

## 合計に対する遊離イソシアネート

【0021】〔準備6〕 ブロックイソシアネート水分分散液の製造方法

ジフェニルメタンジイソシアネート100部、ε-カプロラクタム100部をジオキサン200部中85℃で120分間反応させた後ジオキサンを除去し、ブロックイソシアネート化合物100部、非イオン系界面活性剤25部と水292部を湿式微分散機で微分散し、固形分30%のブロックイソシアネート水分分散液を得た。

【0022】〔実施例1～8〕 繊維の処理および一体化加硫

有機繊維としてポリエステル繊維（東レより市販のテロンタイヤコード（1500デニール／2））を表1に示す組成からなる第1処理液に浸漬し、乾燥および熱処理を施した（乾燥100℃×1分、熱処理240℃×1分）。

（a）エポキシ化合物：グリセロールポリグリシジルエ

ーテル

（b）ゴムラテックス：スチレン／ブタジエン比が23／77（重量比）のSBRラテックス

（c）ウレタン樹脂：熱反応型水溶性ポリウレタン樹脂A

次にポリエステル繊維を固形分18%のRFL処理液

（組成：レゾルシン・ホルマリン縮合物／Vpラテックス（ビニルピリジン・スチレン・ブタジエンターポリマーラテックス（重量比）＝1／5））に浸漬し、乾燥および熱処理した（乾燥100℃×1分、熱処理240℃×1分）。次にポリエステル繊維と準備1に示す未加硫ゴム配合物を一体化加硫（加硫条件170℃×20分間）し得られた試験片の熱時剥離（100℃）、耐水剥離（40℃×1週間の耐水試験）および曲げ硬さを測定した。結果を表Iに示す。

【0023】

【表1】

表 I

| No.                    | 実 施 例 |      |      |      |      |      |      |      |
|------------------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|
|                        | 1     | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    |
| <b>配 合</b><br>(固形分重量部) |       |      |      |      |      |      |      |      |
| (a) エポキシ化合物            | 100   | 200  | 40   | 40   | 20   | 67   | 250  | 250  |
| (b) ゴムラテックス            | 100   | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  |
| (c) ウレタン樹脂             | 100   | 200  | 100  | 40   | 20   | 133  | 50   | 25   |
| <b>配合比</b><br>(固形分重量比) |       |      |      |      |      |      |      |      |
| (a)/[(b)+(c)]          | 0.50  | 0.67 | 0.20 | 0.29 | 0.17 | 0.29 | 1.67 | 2.00 |
| (c)/(b)                | 1.00  | 2.00 | 1.00 | 0.40 | 0.20 | 1.33 | 0.50 | 0.25 |
| <b>物性値</b>             |       |      |      |      |      |      |      |      |
| 熱時剥離*1                 | 11.5  | 10.5 | 13.4 | 12.1 | 12.3 | 13.5 | 13.0 | 12.8 |
| 耐水剥離**                 | 12.5  | 14.2 | 18.5 | 17.5 | 17.0 | 18.5 | 15.2 | 14.0 |
| 曲げ硬さ**                 | 1340  | 1395 | 1450 | 1321 | 1493 | 1420 | 1405 | 1433 |

\* 1 JIS K6301 に準拠して測定（単位：Kg／25mm）

\* 2 JIS K6301 に準拠して測定（単位：Kg／25mm）

\* 3 JIS L1096 に準拠して測定（単位：mg）

【0024】〔比較例1～6〕 上記実施例において第1処理液の（a）エポキシ化合物、（b）ゴムラテックス、（c）ウレタン樹脂の配合を表IIに示すように変更した以外は、実施例と同様の条件でポリエステル繊維を処理した。結果を表IIに示す。

【0025】〔比較例7〕 上記実施例において第1処理液の（b）ゴムラテックスをSBRラテックスからビニ

ルピリジン／スチレン／ブタジエン（15／15／70（重量比））ラテックス、（c）ウレタン樹脂を熱反応型水溶性ポリウレタン樹脂Aから準備6により得られたブロックイソシアネート水分分散液に変更し、（a）エポキシ化合物、（b）ゴムラテックス、（c）ウレタン樹脂の配合を表IIに示す以外は、実施例と同様の条件でポリエステル繊維を処理した。

$$(1) \quad (a) / [(b) + (c)] = 0.29$$

$$(2) \quad (c) / (b) = 0.4$$

結果を表IIに示す。

〔比較例 8〕 実施例 1 と同様の RFL 液と I C I 社製  
バルカボンド E (P-クロロフェノール、レゾルシンと

ホルマリン縮合物樹脂) を 1 : 0.6 で配合した処理液  
を第 1 処理液として用いた。結果を表IIに示す。

【0026】

【表 2】

表 II

| No.           | 比 較 例 |      |      |      |            |      |      |      |
|---------------|-------|------|------|------|------------|------|------|------|
|               | 1     | 2    | 3    | 4    | 5          | 6    | 7    | 8    |
| <b>配 合</b>    |       |      |      |      |            |      |      |      |
| (固形分重量部)      |       |      |      |      |            |      |      |      |
| (a) エポキシ化合物   | 100   | 100  | 100  | 10   | 100        | 500  | 40   | —    |
| (b) ゴムラテックス   | 0     | 0    | 100  | 100  | 100        | 100  | 100  | —    |
| (c) ウレタン樹脂    | 0     | 100  | 0    | 10   | 300        | 100  | 40   | —    |
| <b>配合比</b>    |       |      |      |      |            |      |      |      |
| (固形分重量比)      |       |      |      |      |            |      |      |      |
| (a)/[(b)+(c)] | —     | 1.00 | 1.00 | 0.09 | 0.25       | 2.5  | 0.29 | —    |
| (c)/(b)       | —     | —    | 0.00 | 0.10 | 3.0        | 1.00 | 1.30 | —    |
| <b>物性値</b>    |       |      |      |      |            |      |      |      |
| 熱時剥離*1        | 5.6   | 5.5  | 7.5  | 11.2 | 13.9       | 12.1 | 10.3 | 11.7 |
| 耐水剥離**        | 5.8   | 6.0  | 8.3  | 15.9 | 18.0       | 8.9  | 12.0 | 5.0  |
| 曲げ硬さ**        | 714   | 850  | 806  | 1504 | 1630<br>座屈 | 1411 | 1308 | 495  |

【0027】表 I、II の結果から明らかなように、エポキシ化合物／SBR ラテックス比において SBR ラテックスが無添加の場合には接着性が低く、また SBR ラテックス量が多過ぎても接着性が低下傾向にあり、また加工性にも問題を生じる。熱反応型水溶性ポリウレタン樹脂無添加でも接着性は低い。熱反応型水溶性ポリウレタン樹脂が多過ぎると糸が硬くなり接着性も低下する。またウレタン樹脂としてブロックダイソシアネートの水分散液を使用すると、非イオン系界面活性剤の影響により特に耐水接着性が低下する。

【0028】〔実施例 9〕実施例 4 の有機繊維としてアラミド繊維 (デュポンより市販のケブラー) を使用し、第 1 処理液の配合を下記のようにした以外は、実施例 4 と同様の条件でアラミド繊維を処理した。

$$(1) \quad (a) / [(b) + (c)] = 0.29$$

$$(2) \quad (c) / (b) = 0.4$$

(a) エポキシ化合物：グリセロールポリグリシジルエーテル

(b) ゴムラテックス：スチレン／ブタジエン比が 10／90～30／70 (重量比) の SBR ラテックス

(c) ウレタン樹脂：熱反応型水溶性ポリウレタン樹脂 A

結果を図 1 に示す。図 1 はスチレン／ブタジエンのモノ

マー比 (重量比) を変化させて得られた SBR ラテックスを用いた第 1 処理液を処理したコードについて、オーバーキュア剥離 (加硫条件：170℃×40 分間) および耐水剥離 (40℃×1 週間の耐水試験) をプロットした。

【0029】〔比較例 9〕上記実施例において第 1 処理液の (b) ゴムラテックスを下記のように変更以外は、実施例と同様の条件でアラミド繊維を処理した。結果を図 1 に示す。

(b) ゴムラテックス：スチレン／ブタジエン比が 2.5／97.5 (重量比) の SBR ラテックス

【0030】〔比較例 10〕上記実施例において第 1 処理液の (b) ゴムラテックスを下記のように変更以外は、実施例と同様の条件でアラミド繊維を処理した。結果を図 1 に示す。

(b) ゴムラテックス：スチレン／ブタジエン比が 50／50 (重量比) の SBR ラテックス

【0031】〔比較例 11〕上記実施例において第 1 処理液の (b) ゴムラテックスを下記のように変更以外は、実施例と同様の条件でアラミド繊維を処理した。結果を図 1 に示す。

(b) ゴムラテックス：スチレン／ブタジエン比が 70／30 (重量比) の SBR ラテックス

【0032】〔比較例12〕上記実施例において第1処理液の(b)ゴムラテックスをSBRラテックスからビニルピリジン/スチレン/ブタジエンラテックス(15/15/70(重量比))に変更した以外は、実施例と同様の条件でアラミド繊維を処理した。結果を図1に示す。

【0033】〔実施例10~13〕実施例4の有機繊維としてアラミド繊維(デュボンより市販のケブラー)を使用し、(c)ウレタン樹脂として熱反応型水溶性ポリウレタン樹脂A、B、C、Dを使用し、下記固形分重量比からなる第1処理液に浸漬した以外は、実施例4と同様の条件でアラミド繊維を処理した。

$$(1) \quad (a) / [(b) + (c)] = 0.29$$

$$(2) \quad (c) / (b) = 0.4$$

得られた試験片を熱時引抜き(100℃)、耐水引抜き(40℃×1週間の耐水試験)、曲げ硬さおよび耐疲労性を評価した。結果を表IIIに示す。

【0034】〔比較例13〕上記実施例において第1処理液の(c)ウレタン樹脂を準備6により得られたブロックイソシアネート水分散液に変更した以外は、実施例と同様の条件でアラミド繊維(デュボンより市販のケブラー)を処理した。結果を表IIIに示す。

【0035】

【表3】

表 III

|                     | 実 施 例           |      |      |      | 比 較 例           |
|---------------------|-----------------|------|------|------|-----------------|
|                     | 10              | 11   | 12   | 13   | 13              |
| (c) ウレタン樹脂          | 熱反応型水溶性ポリウレタン樹脂 |      |      |      | ブロックイソシアネート水分散液 |
|                     | A               | B    | C    | D    |                 |
| 物性値                 |                 |      |      |      |                 |
| 熱時引抜き <sup>*1</sup> | 12.6            | 13.1 | 11.7 | 13.9 | 10.3            |
| 耐水引抜き <sup>*2</sup> | 13.7            | 14.2 | 12.0 | 14.8 | 9.8             |
| 曲げ硬さ                | 619             | 670  | 633  | 620  | 605             |
| 耐疲労性 <sup>*3</sup>  | 120             | 102  | 105  | 110  | 100             |

\*1: JIS L 1017に準拠して測定(単位: Kg/8mm)

\*2: JIS L 1017に準拠して測定(単位: Kg/8mm)

\*3: グッドリッチ法による±4%伸長圧縮試験(1400rpm, 24時間)

【0036】

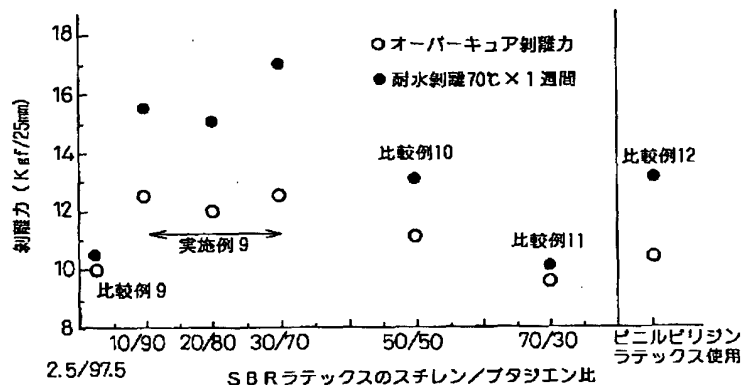
【発明の効果】前記実施例および比較例の結果から明らかなように、本発明に従ってポリエステル繊維などを予め第1処理液および第2処理液で処理することによって、従来に比較し優れた接着力を有するゴム/コード複

30 合体を得ることができ、ポリエステル繊維などの有機繊維使用製品の耐久性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例9、比較例9~12によって得られたゴム/コード複合体の剥離力を示す図である。

【図1】





【手続補正書】

【提出日】平成 8 年 3 月 2 9 日

【補正内容】

【手続補正 1】

【0 0 2 6】

【補正対象書類名】明細書

【表 2】

【補正対象項目名】0 0 2 6

【補正方法】変更

表 11

| No.                           | 比 較 例 |      |      |      |            |      |      |      |
|-------------------------------|-------|------|------|------|------------|------|------|------|
|                               | 1     | 2    | 3    | 4    | 5          | 6    | 7    | 8    |
| <b>配 合</b><br><b>(固形分重量部)</b> |       |      |      |      |            |      |      |      |
| (a) ポリシ化合物                    | 100   | 100  | 100  | 10   | 100        | 500  | 40   | —    |
| (b) ゴムラテックス                   | 0     | 0    | 100  | 100  | 100        | 100  | 100  | —    |
| (c) ウレタン樹脂                    | 0     | 100  | 0    | 10   | 300        | 100  | 40   | —    |
| <b>配合比</b><br><b>(固形分重量比)</b> |       |      |      |      |            |      |      |      |
| (a)/[(b)+(c)]                 | —     | 1.00 | 1.00 | 0.09 | 0.25       | 2.5  | 0.29 | —    |
| (c)/(b)                       | —     | —    | 0.00 | 0.10 | 3.0        | 1.00 | 0.4  | —    |
| <b>物性値</b>                    |       |      |      |      |            |      |      |      |
| 熱時剥離 <sup>*1</sup>            | 5.6   | 5.5  | 7.5  | 11.2 | 13.9       | 12.1 | 10.3 | 11.7 |
| 耐水剥離 <sup>*2</sup>            | 5.8   | 8.0  | 8.3  | 15.9 | 18.0       | 8.9  | 12.0 | 5.0  |
| 曲げ硬さ <sup>*3</sup>            | 714   | 850  | 806  | 1504 | 1630<br>座屈 | 1411 | 1308 | 495  |

フロントページの続き

(72)発明者 今宮 督

神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(72)発明者 中北 一誠

神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(72)発明者 福富 崇之

神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(72)発明者 佐藤 一雄

滋賀県大津市木下町17番45号

(72)発明者 吉留 竜一

京都府京都市南区吉祥院石原南町45

(72)発明者 藤原 剛志

京都府長岡京市竹の台 2